

PUBLICATION NUMBER : 2000239879
PUBLICATION DATE : 05-09-00

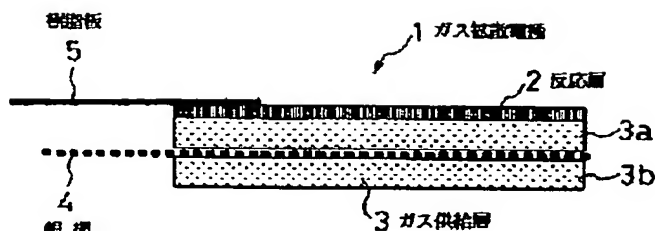
APPLICATION DATE : 17-02-99
APPLICATION NUMBER : 11038961

APPLICANT : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : FURUYA CHOICHI;

INT.CL. : C25B 11/03 C25B 11/04

TITLE : GAS DIFFUSION ELECTRODE WITH
RESIN EDGE AND ITS PRODUCTION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas diffusion electrode which allows easy gas-liquid sealing with an electrode pan and a process for producing the same.

SOLUTION: The gas diffusion electrode with a resin edge is formed by superposing a part of the reaction layer 2 and/or gas supply layer 3 in the outer peripheral part of the gas diffusion electrode 1 and a part of a resin plate 5 on each other and joining both by hot pressing. The resin plate consists of a fluororesin or a heat resistant and chemical resistant resin of polyphenylene sulfide. The process for producing the gas diffusion electrode with the resin edge consists in superposing a part of the reaction layer 2 and/or gas supply layer 3 in the outer peripheral part of the gas diffusion electrode 1 on a part of the resin plate and hot pressing both under the conditions of a temperature above the melting point of the resin plate and a pressing pressure of ≥ 10 g/cm², thereby joining the resin plate and the gas diffusion electrode. The superposing of a part of the resin plate on the peripheral edge of the laminate composed of the reaction layer sheet, the gas supply layer sheet and the current conductor and hot pressing both are also possible.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239879

(P2000-239879A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 5 B 11/03		C 2 5 B 11/03	4 K 0 1 1
11/04		11/04	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-38961

(22) 出願日 平成11年2月17日 (1999.2.17)

(71) 出願人 000165952

古屋 長一

山梨県甲府市北口1-6-24-604

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

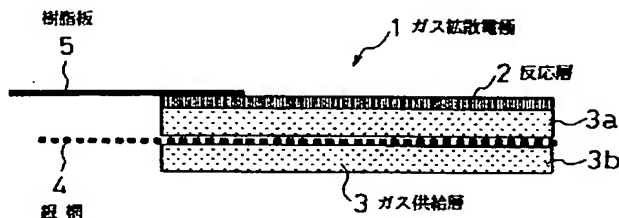
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂製縁付きガス拡散電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極パンとの間で気液シールが容易なガス拡散電極及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ガス拡散電極外周部の反応層又は／及びガス供給層の一部と、樹脂板の一部とが重ね合わさり、ホットプレスにより接合してなる樹脂製縁付きガス拡散電極。上記樹脂板が、フッ素樹脂又はポリフェニレンサルファイドの耐熱性、耐薬品性樹脂からなるものである。ガス拡散電極外周部の反応層又は／及びガス供給層の一部に樹脂板の一部を重ね合わせ、樹脂板の融点以上の温度下、10 kg/cm² 以上のプレス圧力下でホットプレスを行い、該樹脂板とガス拡散電極を接合する樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。反応層シートとガス供給層シートと集電体との積層体の周縁に樹脂板の一部とを重ね合わせてホットプレスすることもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス拡散電極外周部の反応層又は／及びガス供給層の一部と、樹脂板の一部とが重ね合わさり、ホットプレスにより接合してなる樹脂製縁付きガス拡散電極。

【請求項2】 前記樹脂板が、フッ素樹脂又はポリフェニレンサルファイドの耐熱性、耐薬品性樹脂からなる請求項1記載の樹脂製縁付きガス拡散電極。

【請求項3】 ガス拡散電極外周部の反応層又は／及びガス供給層の一部に樹脂板の一部を重ね合わせ、樹脂板の融点以上の温度下、 10 kg/cm^2 以上のプレス圧力下でホットプレスを行い、該樹脂板とガス拡散電極を接合する樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

【請求項4】 反応層シートとガス供給層シートと集電体とを積層させ、その積層体の周縁と樹脂板の一部とを重ね合わせ、前記積層体に含まれるフッ素樹脂の融点以上の温度で、 10 kg/cm^2 以上のプレス圧力下でホットプレスすることを特徴とする樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂製縁付きガス拡散電極およびその製造方法に関し、更に詳しくは、食塩電解等に使用されるガス拡散電極を電極パンに取り付ける際、気液シールが容易となる取り付けが可能である樹脂製縁付きガス拡散電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】食塩電解工業では酸素陰極にガス拡散電極を使用する場合、電解槽枠にそれをパッキングと共に挟み込み、電解液と分解ガスの漏れを防止していた。しかし、実用電解槽で電極は、 $1.2\text{ m} \times 2.4\text{ m}$ ほどの大型化電極となる。電極サイズが 1 m^2 以上に大きくなると問題が起きることが判明した。すなわち、事実上、一枚物では作成が困難であること、ガス拡散電極は機械的強度が小さいので、自重の為に變形し易く、ハンドリングが難しいことも判明した。そこで、電極パンに小さな分割電極を張り付ける方法を選択すると、ガス拡散電極板の周囲に出した集電体の網と電極パンとをレーザー溶接し、溶接部の網の上から周囲のガス拡散電極を覆うようにシール材を充填している。

【0003】

【解決しようとする課題】しかし、このような手段を採用しても、電解条件である高温、高濃度の苛性ソーダ中で、長期間安定なシール剤がないので、長期間の運転では、どうしても液漏れが生ずる。液漏れが起こればそれにより電解性能が落ちるのみならず、電極板の寿命を短くする原因ともなる。この液漏れをなくすためには、ガス拡散電極と電極パンとの間の気液シールが容易なガス拡散電極の実現が望まれていた。本発明は、電極パンとの間で気液シールが容易なガス拡散電極及びその製造方

法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】本発明は、上記の課題を以下の手段で達成した。

(1) ガス拡散電極外周部の反応層又は／及びガス供給層の一部と、樹脂板の一部とが重ね合わさり、ホットプレスにより接合してなる樹脂製縁付きガス拡散電極。

(2) 前記樹脂板が、フッ素樹脂又はポリフェニレンサルファイドの耐熱性、耐薬品性樹脂からなる前記(1)記載の樹脂製縁付きガス拡散電極。

(3) ガス拡散電極外周部の反応層又は／及びガス供給層の一部に樹脂板の一部を重ね合わせ、樹脂板の融点以上の温度下、 10 kg/cm^2 以上のプレス圧力下でホットプレスを行い、該樹脂板とガス拡散電極を接合する樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

(4) 反応層シートとガス供給層シートと集電体とを積層させ、その積層体の周縁と樹脂板の一部とを重ね合わせ、前記積層体に含まれるフッ素樹脂の融点以上の温度で、 10 kg/cm^2 以上のプレス圧力下でホットプレスすることを特徴とする樹脂製縁付きガス拡散電極の製造方法。

【0005】本発明は、ガス拡散電極の外周部（「周縁部」ともいえる）に樹脂板を取り付け、その樹脂板からなる縁材で電解槽の枠体に保持させ、シール部を形成することにより、電解槽の枠体にガス拡散電極の外周部が直接挟持されることがないようにしたものである。ガス拡散電極と樹脂板を接触させ、接触面に樹脂板の融点以上の温度下、 10 kg/cm^2 以上の圧力条件下で加温、加圧すると樹脂板とガス拡散電極界面は強固に接合される。樹脂板を接合したガス拡散電極は、ハンドリング性が良好で、電極パンに予め例えば適当なはめ込み用の溝を成形しておけば、パッキングと共に樹脂板の一部をそこに押し込むことで液漏れもほとんど完全になくすることができる（図4）。又、より大きな電極パンに複数のガス拡散電極を取り付ける場合、それぞれのガス拡散電極の集電網を電極パンに溶接した後、付け合わせた樹脂縁同士を接合すればシールもほとんど完全にできる（図5）。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されない。図1は、本発明のガス拡散電極の1例の断面図である。実施にあたっては、銀網を集電体とした従来から通常あったガス拡散電極を応用できる。端部をそろえた上下2層からなるガス供給層3（3a、3b）の間に銀網4を介在させ、ガス供給層3aの上面上には、ガス供給層1と端部をそろえて反応層2を積層してあり、ガス供給層3と銀網4と反応層2とからなるガス拡散電極1を設けてある。銀網4は、ガス供給層3の一端部から外側に必要な幅だけけいに突き出してある。

【0007】ガス拡散電極1の大きさよりは縦横更に10mmほど大きな、0.05mm厚の樹脂板5、例えばPTFE板を用意する。用意したPTFE板は、その真ん中にガス拡散電極1の縦横よりそれぞれ10mmほど小さな窓を開ける。窓を開けたこのPTFE板5を、上記した反応層2の上に乗せ、温度350℃、重なったところの面圧は50kg/cm²に設定してホットプレスを行って、PTFE板からなる枠をガス拡散電極1に接合する。板厚は0.05mm程度が望ましい。薄いと強度がなく、0.2mm以上と厚いとガス拡散電極との熱膨張率の違いを吸収できずにガス拡散電極1との接合面が変形する。樹脂板5の形状は、前記した説明でわかるように、1枚の板というよりも板状の枠体であればよく、この点から1枚の板を加工して製作するよりも、4枚の細長い板をお互いに端部で接合して所定の大きさの枠体を形成するようにしてもよい。

【0008】樹脂板5の材質は、中実のものがよいが、ゴアテックスのような多孔質でも良好に使用できる。ゴアテックスのような多孔質の場合は、0.2mm以上の板厚でも使用でき、0.02~0.3mmの厚さがよい。樹脂板5の素材としては、例えばフッ素樹脂を挙げることができる。フッ素樹脂としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリ四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体等があげられる。また、ガス拡散電極板に接合する樹脂板は、そのほかにも、ポリプロピレン、PPS、PEs等の耐熱、耐薬品性の樹脂であれば使用可能である。

【0009】前記樹脂板を接合するに際して、通電のために銀網、銀板、ニッケル材等に銀メッキしたもの、又は銀ニッケルクラッド板を同時にプレス接合してもよい。ホットプレス条件は、使用する樹脂板の材料である樹脂或いは積層体に含まれるフッ素樹脂の熔融温度で異なるが、通常、150℃~400℃の範囲が好適である。プレス温度が高過ぎる場合にはガス拡散電極に接合するPTFE板などの分解が始まるので好ましくない。それぞれの樹脂の流動性から加熱温度と加圧圧力は決められる。実用的なプレス圧力は10kg/cm²~100kg/cm²程度である。接合する樹脂枠は、ガス拡散電極板1の全周を囲む枠状としてもよい。ガス拡散電極板1の一部には集電体としての銀板を挟み込んでもよい。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】実施例1

次のようにして反応層原料を調製した。濃度4%（重

量、以下同様）のトライトン（界面活性剤）を含む水200部（重量、以下同様）に親水性カーボンブラック（AB-12、平均粒径390オングストローム、電気化学工業社製）7部を添加し、10分間攪拌して親水性カーボンブラックを分散する。更に、疎水性カーボンブラック（No. 6、平均粒径490オングストローム、電気化学工業社製）3部を添加し、10分間攪拌して疎水性カーボンブラックを分散させた。この分散液に銀コロイド（田中貴金属社製試作品、平均粒径0.1ミクロン）4部を加え、攪拌して混合する。更に、PTFEディスパージョンD-1（平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製）4部を加え、攪拌して混合する。PTFEを混合したこの分散液にイソプロピルアルコールを300部加えて自己組織化させ、ろ過する事で反応層原料とする。

【0012】次いで、ガス供給層原料を調製した。ガス供給層原料は、濃度4%のトライトン（界面活性剤）を含む水200部に、疎水性カーボンブラック（No. 6、平均粒径490オングストローム、電気化学工業社製）6部を添加し、10分間かけて攪拌し、疎水性カーボンブラックを分散させた。更に、PTFEディスパージョンD-1（平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製）4部を加え、攪拌してPTFEを混合する。得られたこの分散液にイソプロピルアルコールを200部加え、自己組織化させる。

【0013】こうして得られた上記原料を基に、図1に示すような樹脂製の縁付きガス拡散電極板を得た。すなわち、上記原料にソルベントナフサを加え、ロール法で反応層2とガス供給層3aが積層されたシートを製造し、80℃で3時間乾燥する。界面活性剤をエタノール抽出装置で除去し、80℃で5時間乾燥し、反応層-ガス供給層接合シートを得た。このようにして得られた接合シートを11cm×21cmの長方形にカットする。同様に、別に作成したガス供給層シート1bも同じ大きさにカットする。線径0.1mm、50メッシュの銀網4を12cm×22cmの長方形にカットする。上記接合シート（ガス供給層側1aを上にする）と、銀網4と、ガス供給層シート3bとをこの順で重ね、50kg/cm²で350℃、60秒間ホットプレスし、ガス供給層シート3の周端から銀網4の一部がはみ出るガス拡散電極1を得た。

【0014】0.05mm厚、13cm×23cmの長方形PTFE板を用意した。PTFE板に周囲が2cm残るよう内側を10cm×20cmの大ききで切り取り、これによってガス拡散電極より大ききが大きいガス拡散電極と一部同士で重なり合うPTFE枠を作成した。次いで、上記ガス拡散電極とPTFE枠を重ね、PTFE枠のガス拡散電極より大きい部分が均等に外方にできるようにし、重なった部分の面圧は50kg/cm²、温度340℃でホットプレスを行った。これによ

り、ガス供給層シート3の周端から一部がはみ出るPTFE棒（樹脂板5）付きの、図1に示すような樹脂製の縁付きガス拡散電極を得た。

【0015】図4は、得られた樹脂製の縁付きガス拡散電極1と電極パン6（陰極パン）との接合部の一例の断面図である。電極パン6は給電リブ7の上端に設けてある。電極パン6上にはガス室多孔体8を平面的に配設しており、隣接するガス室多孔体8同士の間には予め深さ5mm、幅3mmのはめ込み溝9を掘ってある。ガス室多孔体8の上に上記のガス拡散電極板4を積層し、PTFE棒（樹脂板5）の一部でガス供給層シート3の周端からはみ出る部分と銀網4ではみ出る部分とを溝9に共に落とし込み、PTFE棒（樹脂板5）と銀網4を落とし込んだはめ込み溝9に、線径3mmの丸パッキン10を更に押し込むことで、電極パン6にガス拡散電極1を固定した。丸パッキンの弾力性で水密にシールされ液漏れが無くなり、銀網4と電極パン6は実質的に面接触するので電気抵抗は無視できる程度となった。この電極接合体を酸素陰極として用いて食塩電解を行った。90℃、32%NaOH、30A/dm²で2.05Vの電解槽電圧が得られた。この電極接合体は液漏れが無く安定して電解ができることが確認できた。

【0016】上記の例では、電極パン6にはめ込み溝9を掘って丸パッキン10を押し込む例を示したが、必ずしもはめ込み溝9を掘らなければならない理由はない。図5は、樹脂製の縁付きガス拡散電極1と電極パン6との接合部の他の例を示す断面図であって、はめ込み溝9を掘らない例を示している。給電リブ7と連結した電極パン6に、ガス室多孔体8を平面的に配設し、樹脂製の縁付きのガス拡散電極1を積層してある。ガス拡散電極1の周囲からは集電体（銀網4）の一部をはみ出してあり、隣接するガス拡散電極1同士の間を仕切る電極パン6の仕切り棒11に、はみ出た集電体の銀網4を第1の固定材12で溶接してある。更に溶接部の網上から周囲のガス拡散電極を覆うようにシール材を充填し、隣接するガス拡散電極板4同士は互いの樹脂板5を橋架けし、第2の固定材13で溶接する。隣接するガス拡散電極1同士は、接合してある樹脂縁5同士を融着等の手段で連結すればシールもほとんど完全になる。この場合、縁の部材を構成するのが樹脂であるため、融着等の温度も低く、金属製部材の場合に比して作業が容易である。

【0017】実施例2

図2は、樹脂板5をガス供給層シート1の積層体の中に介在させた例の断面図である。実施例1ではガス拡散電極1をホットプレスした後、PTFE棒（樹脂板5）と接合したが、図2に示すように、反応層2とガス拡散層3aとを接合した接合シートと、銀網4、PTFE棒（樹脂板5）、ガス供給層シート3bの順で重ね合わせ、50kg/cm²で350℃、60秒間プレスする事でPTFE棒付きガス拡散電極を得た。樹脂板5は、

図3に示すように2枚以上重ねてもよい。例えばそのうちの一枚はガス供給層シート3の積層体の中に介装し、残りの一枚は反応層3の上に積層する。

【0018】実施例3

次のようにして反応層原料を調製した。3%トライトン（界面活性剤）を含む水200部に親水性カーボンブラック（AB-12、平均粒径390オングストローム、電気化学工業社製）7部を添加し、10分間攪拌して親水性カーボンブラックを分散させた。更に、疎水性カーボンブラック（No.6、平均粒径490オングストローム、電気化学工業社製）3部を添加し、10分間攪拌して疎水性カーボンブラックを分散させた。この分散液にPTFEディスパージョンD-1（平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製）5部を加え、10分間攪拌してPTFEディスパージョンを混合する。この分散液にイソプロピルアルコールを300部加えて自己組織化させ、ろ過する事で反応層原料とする。反応層原料の調製に次いでガス供給層原料を調製した。ガス供給層原料は、濃度3%のトライトン（界面活性剤）を含む水200部に疎水性カーボンブラック（No.6、平均粒径490オングストローム、電気化学工業社製）6部を添加し、10分間攪拌して疎水性カーボンブラックを分散させた。更に、PTFEディスパージョンD-1（平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製）4部を加え、10分間攪拌してPTFEディスパージョンを混合する。この分散液にイソプロピルアルコールを200部加え、自己組織化させる。

【0019】こうして得られた上記原料に溶溶剤ナフサを加え、ロール法で反応層とガス供給層が積層されたシートを製造し、80℃で3時間乾燥、界面活性剤をエタノール抽出装置で除去し、80℃で5時間乾燥して反応層とガス供給層とが接合した接合シートを得た。この反応層-ガス供給層接合シートを11cm×21cmの長方形にカットする。ガス供給層原料から同様に作成したガス供給層シートも同じ大きさにカットする。

【0020】線径0.1mm、50メッシュの銀網を12cm×22cmの長方形にカットする。ガス供給層シート、銀網の順で重ね、反応層-ガス拡散層接合シート、ガス供給層シート側を銀網の上に重ね、圧力50kg/cm²、温度350℃、60秒間プレスする事で電極を得た。塩化白金酸溶液を反応層に120℃の温度で吸引させて塗布し、200℃の温度で水素還元を行い、電極触媒とし、触媒を有するガス拡散電極を完成させた。0.05mm厚、13cm×23cmの長方形の形状であり、材質が四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂であるETFE板を用意する。周囲が2cm残るように内側を10cm×20cmの広さで切り取り、ETFE棒を作成した。上記ガス拡散電極とETFE棒を重ね、重なった部分の面圧50kg/cm²、温度290℃でホットプレスを行い、ETFE縁付きのガス拡散電極を得

た。

【0021】得られたE T F E縁付きのガス拡散電極を電極パンに複数枚並べて取り付け、隣同士のガス拡散電極の付け合わせ部分は、周りに出ている銀網だけを電極パンに溶接することにより、ガス拡散電極を固定した。ガス拡散電極に接合されたE T F E薄板を一部では重なっている箇所を加熱シールした。あとの部分は図4の様にパッキンを溝に押し込むことでシールした。銀網と電極パンを溶接したので実施例1より信頼性が高くなった。この電極接合体を酸素陰極として用いて食塩電解を行った。90℃、3.2% NaOH、3.0 A/dm²で2.03Vの電解槽電圧が得られた。この電極接合体は液漏れが無く安定して電解ができることが確認できた。

【0022】

【発明の効果】本発明は、例えば、ガス拡散電極外周部に樹脂板を重ね合わせてホットプレスし、樹脂板とガス拡散電極を接合するから、電極パンとの間で気液シールが容易な樹脂製の縁付きガス拡散電極を提供できる。ガス拡散電極周囲は柔軟で引っ張り強度が大きい樹脂板が露出するので曲げ、挟み込み等の手段が使用できるのみならず、樹脂板同士を融着することでより大きな電極とすることも容易である。この方法により液漏れは完全に防止できる。ガス拡散電極とPWE枠を強固に接合すれば、液漏れが無い。電極パンに簡単に取り付けることも可能である。例えばガス拡散電極板を小さくして、複数枚電極パンに取り付けられれば大きな電解槽に対応できる電極を得る事が容易である。壊れた電極部分を取り外す

時も例えばパッキンを取り外すだけで容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂製縁付きガス拡散電極の1例の断面図である。

【図2】樹脂板を2つのガス供給層シートに介在させた例の断面図である。

【図3】樹脂板を反応層の上と2つのガス供給層シートに介在させた例の断面図である。

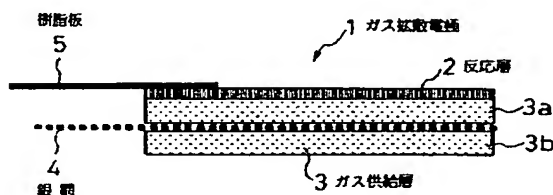
【図4】樹脂製縁付きガス拡散電極の縁部を電極パンのはめ込み溝内に挿入することにより接合する例の断面図である。

【図5】樹脂製縁付きガス拡散電極と電極パンとの接合部の他の例を示す断面図である。

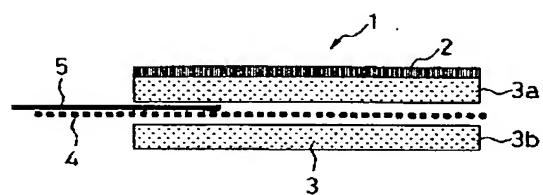
【符号の説明】

1. ガス拡散電極
2. 反応層
- 3, 3a, 3b ガス供給層
4. 銀網
5. 樹脂板
6. 電極パン
7. 給電リブ
8. ガス室多孔体
9. はめ込み溝
10. 丸パッキン
11. 仕切り枠
12. 第1の固定材
13. 第2の固定材

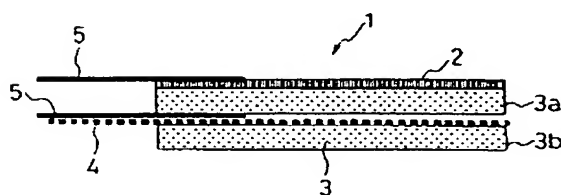
【図1】



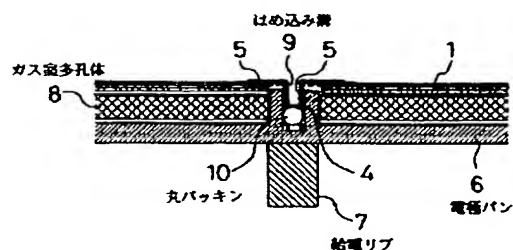
【図2】



【図3】



【図4】



第2の固定材

第1の固定材

仕切り棒

(71)出願人 0000000941

(72) 發明者 古屋 長一

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

Fターム(参考) 4K011 AA12 AA23 AA30 CA04 DA03